

物质结构与 化学反应

武永兴 编著



人民教育出版社

物质结构与化学反应

武永兴 编著

人民教育出版社

(京)新登字 113 号

图书在版编目(CIP)数据

物质结构与化学反应/武永兴编著. —北京:人民教育出版社,1995

ISBN 7-107-11259-7

I. 物… II. 武… III. 物质-结构-化学反应 IV. ①0052.5
②0643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01471 号

物质结构与化学反应

武永兴 编著

*

人民教育出版社出版发行

全国新华书店经销

华云电子数据中心照排

中国科学院印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 5.375 字数 107,000

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—2,350

ISBN 7-107-11259-7
G·4290 定价 5.60 元

前 言

卅多年从事中学、大学化学教学，特别是在近十几年参加编写中学化学教材工作中，我深深体会到要有效地提高教学质量，真正让学生学有所得，关键是教师。只有教师发挥了主导作用，学生的主体作用才能落实。教师认真备课，精心指导是调动学生学习主动性、积极性的前提。因此，可以认为教学是一门精湛的艺术，其突出特点就在这里。尤其在在我国逐步推行义务教育、藉以提高公民的科学文化水平和全民族素质的今天，提高师资水平的任务更显得紧迫而艰巨。

要提高教师的水平使之能在全面贯彻党的教育方针实践中作出贡献，首要的是教师的思想政治水平，特别是全心全意为人民教育事业竭尽全力的精神，有了这点精神就会重视对学生进行政治思想和品德修养的教育，就可以克服任何困难，不断地提高自己，认真地进行教学改革，培养出合格的人材来。与此同时，还必须提高教师的业务水平，其中主要是教育理论水平和专业水平。一位合格的中学化学教师必须对有关本专业的知识、技能和能力达到一定的要求，否则是难以胜任的。这个问题在近几十年中变得更加显著了。这是由于几十年来科学技术处于一个迅猛发展的时期，化学也是这样。其特点是从宏观向微观过渡，从描述性向推理性过渡，

从定性向定量过渡^①以及从静态向动态过渡。这种看法已为众多化学教学工作者所接受。这里举个典型的例子就足以说明这一发展进程。1986年诺贝尔物理奖授予扫描隧道显微镜(STM)的研制者,它能精确地显示小到约一个原子那么大的“图像”。同年另一项诺贝尔化学奖授予了研究出交叉分子束方法的学者,其中的一位是美籍华裔李远哲博士,采用这个方法,便有可能详细研究化学反应历程。这两项具有国际意义的科学奖的授予正好从另一个方面说明化学研究的方向。至于怎样从这两项重大成就中阐明从宏观向微观、从定性向定量、从描述向推理以及从静态向动态的过渡,将在本书中加以简单介绍,这里就不赘述了。

由于化学科学的迅速发展,尤其是在理论上的进展就迫使教师必须在教学工作中不断更新教学内容,以跟上时代的步伐,达到以先进的科学知识充实内容的目的,并有助于提高学生智力、培养学生的能力。为了能有效地给中学教师提供一本对应用化学理论有所帮助的读物是多年来作者的愿望,因此将书名定为“物质结构与化学反应”。本书不准备全面地介绍化学理论,只选择那些在教学工作中最急需、最重要的一些内容,因而不可能是一本大学物理化学,同时也希望能作到通俗易懂,不罗列大量的数学、物理公式或推导,只是阐明其本质内涵,用形象、图解加叙述的方法介绍,但又需符合科学性。应该说这是作者的初衷,能否实现还需经读者的检验。

① 蒋明谦:“当代化学的发展趋势”1979《化学通报》第三期。

本书主要是从物质结构，化学热力学和化学反应动力学的角度分章介绍，既不同于一般教学参考书按中学化学教材的顺序叙述，也不同于大学化学系教材那样比较严格地按学科体系编写。力求使读者在阅读后，对中学化学中所涉及的理论问题有一个比较扎实的理解，从事教学实践时心中有底，教和学的质量可望提高。

本书稿得到北京大学化学系华彤文教授的审阅，并提出了许多宝贵意见，在这里表示衷心的感谢。

限于作者水平，书中难免存在错误及不足之处，望读者提出批评指正。

编著者

1994年12月

目 录

前 言	1
第一章 分子 原子 离子	1
第一节 分子的图像	1
第二节 原子的图像	4
第三节 离子的图像	9
第二章 原子结构的现代概念	12
第一节 氢原子	13
第二节 多电子原子核外电子的排布和元素周期系	26
第三节 原子和离子的大小	42
第三章 原子的电离能 电子亲合能 电负性	46
第一节 原子的电离能	46
第二节 原子的电子亲和能	55
第三节 原子的电负性	60
第四章 化学键和分子结构	69
第一节 离子键	70
第二节 共价键	75
第三节 极性键和极性分子	97
第四节 金属键	105
第五节 分子间作用力和氢键	110

第六节 配位化合物的结构.....	120
第五章 化学反应和能量.....	127
第一节 反应热.....	127
第二节 盖斯定律与生成热.....	130
第三节 反应热和键能.....	133
第六章 化学反应速率和化学平衡.....	136
第一节 化学反应速率和碰撞理论.....	136
第二节 化学平衡 平衡常数.....	142
第三节 电离平衡 电离常数.....	154
第四节 化学反应的方向.....	159

●第一章

●分子 原子 离子

物质从它们的组成来讲，可以分为分子组成和非分子组成，非分子组成的物质又可以分别是由原子或离子组成。因此，组成物质的基本微粒是分子、原子和离子。那么，人们对分子、原子和离子存在的认识目前已经达到什么程度了呢？下面我们将分别加以介绍。

第一节 分子的图像

人们为了深入认识客观世界，就要从宏观和微观两个方面去观察它。但人的视力是有限的。从微观来说，人眼最多能分辨 0.2mm 左右，要想看到更微小的物质，就要借助于光学显微镜了。但光学显微镜受光波波长（约 10^{-6}m 左右）的限制，也只能放大两千倍，最高分辨本领也不过 $2 \times 10^{-7}\text{m}$ ，利用它，一般只能看到细菌。再想看到更小的微粒，就无能为力了。现在我们知道原子和分子的长度单位要以 10^{-10}m 来量度，显然普通光波无法据以分辨分子、原子的大小。到了 20 世纪 30 年代，人们终于研制成功了电子显微镜，从而大大深化了人类对于客观世界的认识——进入到显示分子以及原子的范畴。

第一台电子显微镜的研制是起始于 1931 年,由德国柏林技术大学的诺尔(Knoll)和鲁斯卡(Ruska)教授进行的(鲁斯卡教授因这项贡献对于研究病毒和细菌等大有裨益而与另外两位科学家分享 1986 年诺贝尔物理奖)。

电子显微镜是利用电场和磁场来控制电子束以代替可见光的显微镜。它的结构原理跟光学显微镜类似,是由一个电子源和几组电磁透镜组成。聚光镜把电子源发出的电子汇聚成

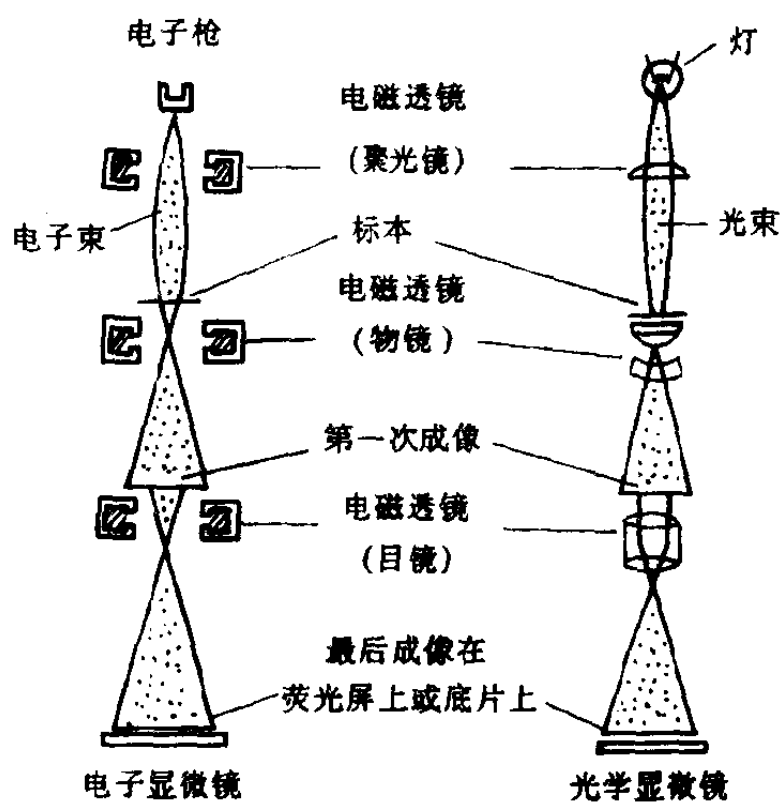


图 1-1 电子显微镜与光学显微镜对照图

束,射到标本上;物镜把透过标本的电子聚焦成像,再经过中间镜和投影镜连续放大,在荧光屏上显示出肉眼可见的高度放大图像或使胶片感光,制成电子显微照片,这样就可以直接看到各种在光学显微镜下看不见的极小物体,如病毒、单个分

子以及金属材料的晶格结构等。这样的电子显微镜又称为透射电子显微镜。

图 1-2 是中国医学科学院病毒研究所电子显微镜室拍摄的腺病毒照片,每个病毒有 20 个等边三角形,仅它们的表面就是由 252 个核蛋白分子组成,每个小亮点代表一个核蛋白分子。

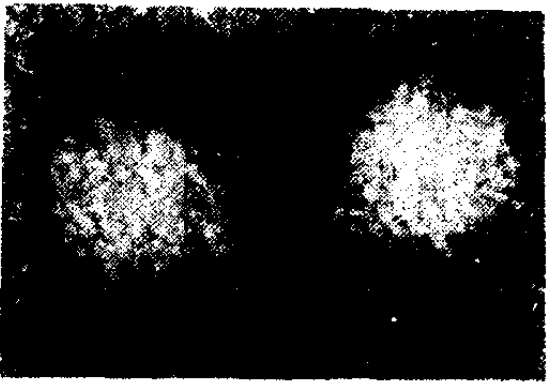


图1-2 用电子显微镜拍摄的由核蛋白分子组成的病毒照片(放大 20 万倍)

最新显示分子的照片是通过扫描隧道显微镜拍摄的^①。图像中鲜明地显示了苯分子的六元环结构(图 1-3),与几十年来化学工作者使用的苯分子大 π 键结构模型何等地相似。

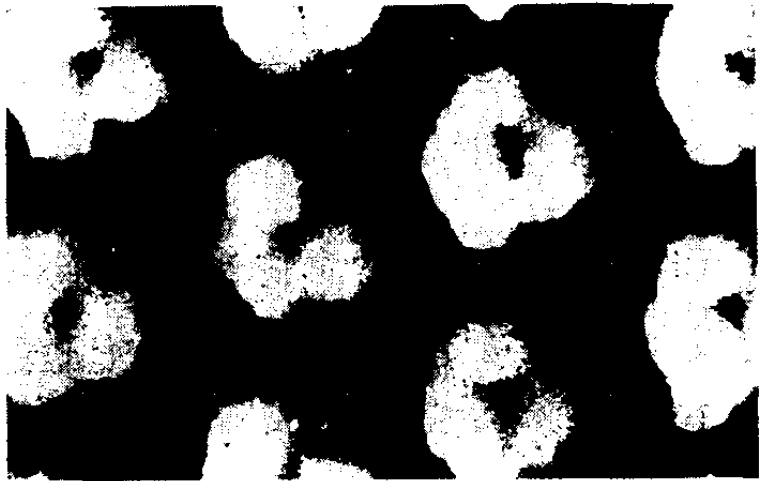


图 1-3 苯分子图像

① 有关扫描隧道显微镜的简要介绍见后。

第二节 原子的图像

人们为了进一步探索物质内部结构的奥秘在普通电子显微镜的基础上,同时研制了一种叫做场致离子显微镜的仪器。这种仪器是在一个高真空的容器里,(见图 1-4)用极细小的

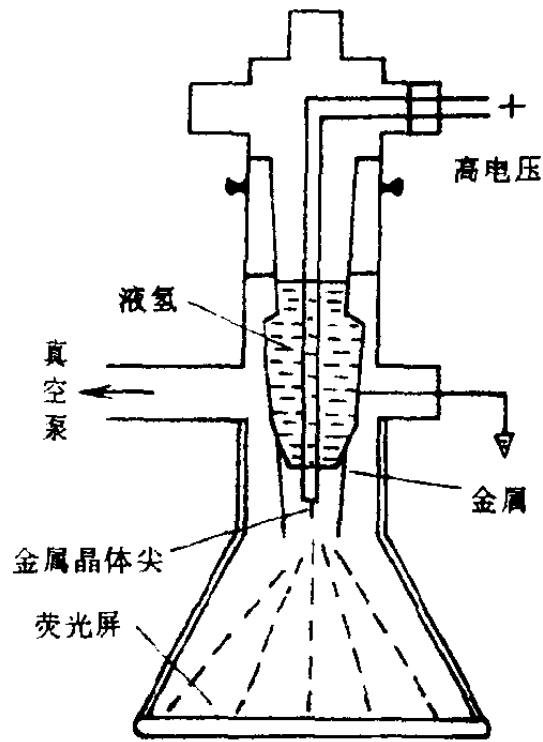


图 1-4 场致离子显微镜示意图

金属晶体尖作阳极,涂有荧光物质的玻璃壁作阴极。容器内充入微量的氦气。当通入高压直流电时,氦原子就在极薄的金属的表面的一个金属原子附近电离成阳离子,阳离子在高压电场作用下,由阳极高速射向阴极,在荧光屏上就会呈现一个亮点。因此,一个由氦的阳离子产生的亮点,即代表金属晶体表面上一个原子。由于金属晶体表面原子排列是有规则的,因此,在照片上的小亮点也是有一定规则排列的。

下图即是用场致离子显微镜拍摄的显示钨原子排列的图片。

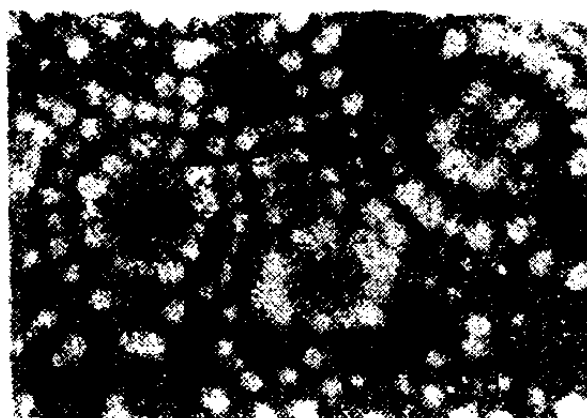


图1-5 钨(放大约 200 万倍)的场致离子显微镜照片每个亮点代表一个钨原子

另一方向的研究是加高直流电压提高放大倍数,最新式的电子显微镜能够把物体放大几十万倍,甚至百万倍以上,分辨本领高达 $1 \times 10^{-10}\text{m}$,用它可以观察到原子。图 1-6 即是用

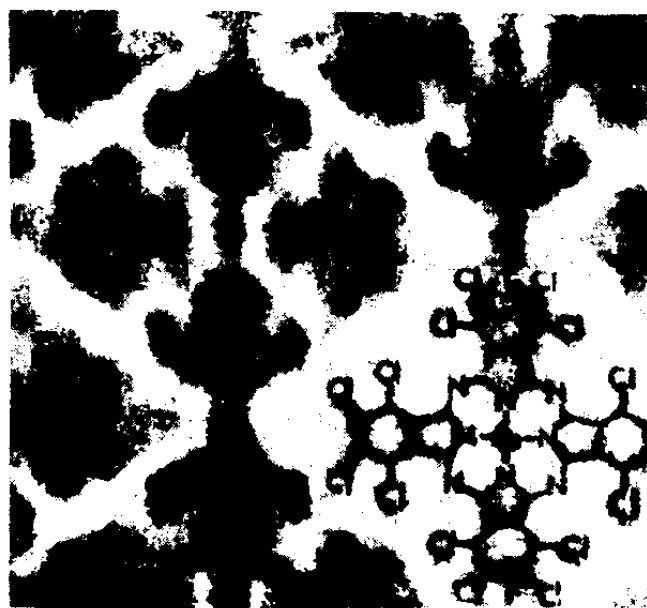


图 1-6 氯酮酞花青分子图像

500kV(千伏)超高分辨能力的电子显微镜拍摄的一张显现原子图像的,放大约 200 万倍氯铜酞花青化合物的分子结构照片。照片的右下方绘出了这种化合物的分子结构简图。(图 1-7 是该化合物的结构式)

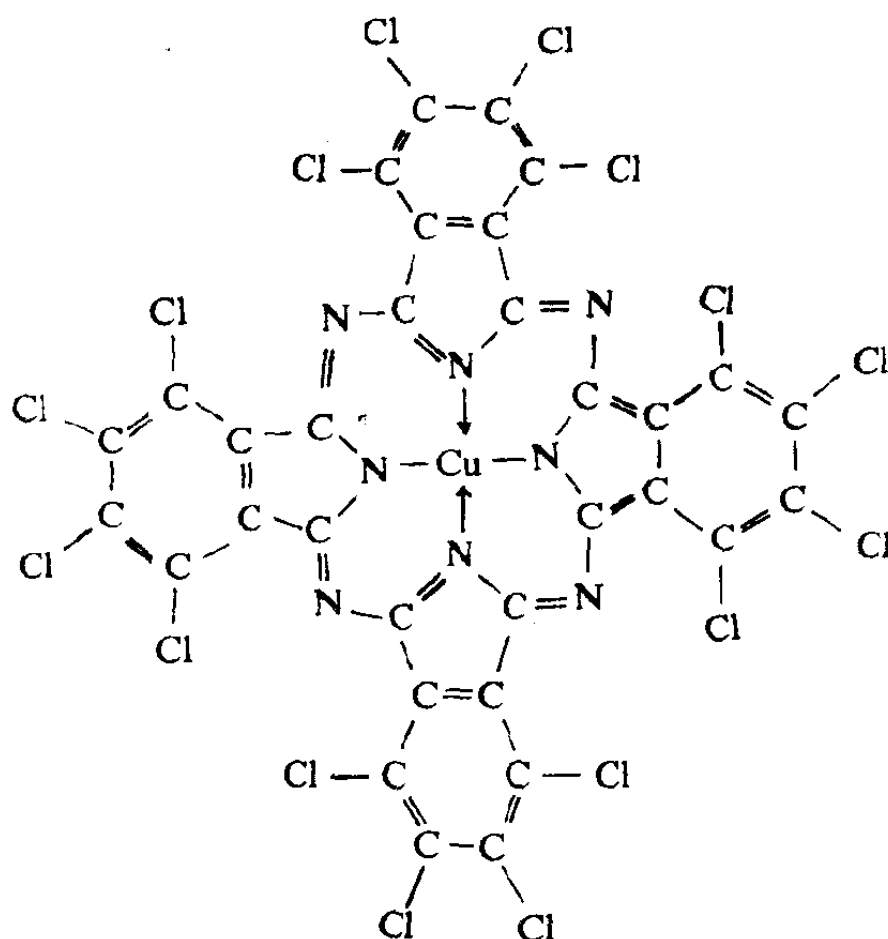


图 1-7 氯铜酞花青的结构式

照片里每一个“菱形”代表一个分子,由碳、氮、氯、铜的 57 个原子构成。铜原子位于菱形的中央。16 个氯原子在外围清晰可见。在铜原子周围可以模糊地看到氮原子的图像。只是在苯环上的碳原子未能显示出图像来。

下面的一幅图像,也是科学家们利用高分辨率的电子显微镜拍摄的在金刚石晶体中碳原子的图像(图 1-8)。

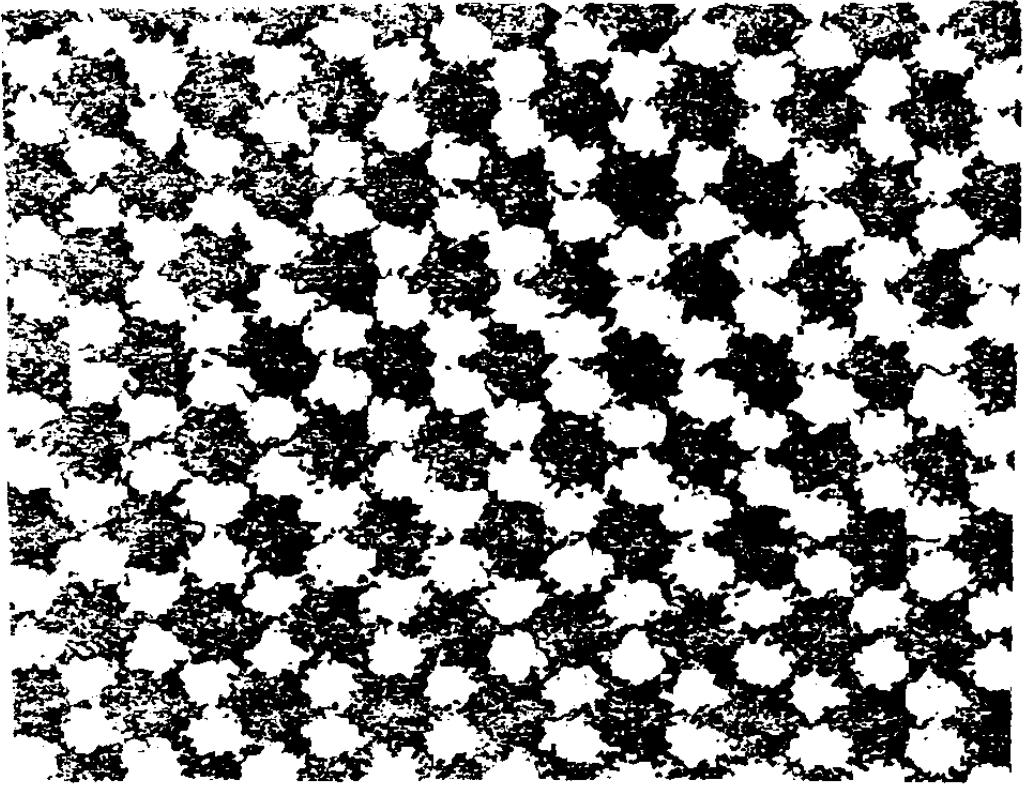


图 1-8 碳原子图像

扫描隧道显微镜是在前述的德国鲁斯卡教授设计的第一架电子显微镜基础上,由瑞士的罗雷尔(Rohrer)博士和德国的宾尼(Binnig)博士发展起来的。他们三人共同获得了 1986 年诺贝尔物理奖。这种显微镜用加上电压的探针接近物质表面,由于“隧道效应”而飞出电子使探针和物质之间有电流通过,当探针靠近物质约 10^{-9}m 时,探针沿物质表面扫描。由于表面原子凹凸的影响,使探针同物质的距离发生变化,因而引起电流的相应变化。这样就可以用原子作为单位把表面的凹凸图像化。整个系统置于真空中并悬浮在磁场里,从而消除了因地球固有振动对测试的影响。这种显微镜用来观察金属或半导体表面的结构,分辨率第一次达到 10^{-10}m 。由于它能看到一个一个的原子,对于大规模集成电路半导体技术,金属材料

料、新材料设计、节省能源以及生物研究等均具有特殊的和重大的意义。

下面两图都是这种扫描隧道显微镜所拍摄的像片(图 1-9 和图 1-10)。



图 1-9 硅原子像片

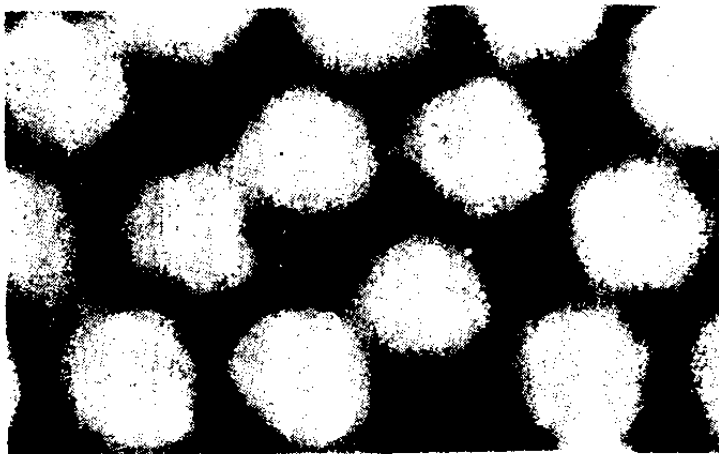


图 1-10 硅单质表面原子图像

图 1-9 显示了硅原子隆起的像片。图 1-10 则是一个个的硅原子,它反映了硅单质表面原子的像。由于摄取了硅晶体不同层的照片,因而不仅显示了原子,而且比较明显地让人们“看到”硅原子之间的 sp^3 共价键。

第三节 离子的图像

关于对离子的认识,还是应从 1887 年阿累尼乌斯发表的《关于溶质在水中的离解》谈起。他说盐溶入水中就自发地大量离解成正、负离子^①。但这是从概念上、理论上提出离子。真正从实验上测定离子化合物结构还是在 19 世纪末发现 X-射线以后。在本世纪初应用 X-射线衍射法于晶体结构的测定得出了可喜的结果。1913 年布拉格(Bragg)用此法测定了氯化钠和氯化钾的晶体结构,这是两个最早被测定的晶体^②。结构分析指出,这类化合物是正负离子在空间周期性排列的无限结构,并无单个分立的 NaCl 分子存在。通过结构分析,还测定了原子间的距离。在 X-射线结构分析所得的晶体结构数据的基础上,朗德(Lande)在 1920 年,瓦萨斯雅娜(Wasastjerna)在 1923 年根据离子间的接触距离,得出第一批离子半径的数值。中学课本中氯化钠晶体中 $Na^+ Cl^-$ 的排列方式示意图所表示的 NaCl 晶体结构就是在上述实验成果的基础上制做的模型。

① 《化学发展简史》1980 年第一版 217 页。

② 《化学发展简史》1980 年第一版 347 页。